

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
Kazuyuki TOHJI)
Serial No.: not yet assigned)
Filed: March 30, 2004)

For: MAGNETIC POWDER AND METHOD OF PRODUCING THE POWDER

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-317307, filed September 9, 2003, and acknowledged in the Declaration of the subject application. A certified copy of the Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY

By

Christopher W. Brody
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600
Washington, DC 20006
Telephone: 202-835-1111
Facsimile: 202-835-1755
Docket No.: 12065-0012
Date: March 30, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月 9日
Date of Application:

出願番号 特願 2003-317307
Application Number:

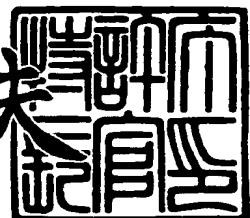
[ST. 10/C] : [JP 2003-317307]

出願人 同和鉱業株式会社
Applicant(s): 田路 和幸

2003年 9月 29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 D1000471
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B22F 9/00
H01F 1/06
【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅12-102号
【氏名】 田路 和幸
【特許出願人】
【識別番号】 000224798
【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社
【特許出願人】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅12-102号
【氏名又は名称】 田路 和幸
【代理人】
【識別番号】 100076130
【弁理士】
【氏名又は名称】 和田 憲治
【選任した代理人】
【識別番号】 100101557
【弁理士】
【氏名又は名称】 萩原 康司
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 004547
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1



【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

主成分とそれらの組成が下記の一般式(1) , すなわち

$$[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y} \dots \dots (1)$$

ただし(1) 式において, T : F e または C o の 1 種または 2 種, M : P t または P d の 1 種または 2 種, Z : A g, C u, B i, S b, P b および S n からなる群から選ばれる少なくとも 1 種, X : 0 . 3 ~ 0 . 7, Y : 0 . 7 ~ 1 . 0 を表す,

で表され, 残部が製造上不可避な不純物からなる金属の磁性粒子からなり,

メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合 (面心正方晶の割合) が 1 0 ~ 1 0 0 % の範囲, 室温での飽和磁化量 σ_s が 2 0 emu/g 以上, 透過電子顕微鏡 (T E M) 観察による 1 次粒径の平均値が 3 0 n m 以下である, 流動性を有する金属磁性粉末。

【請求項 2】

磁気トルク測定による異方性磁界 H k が 1 0 . 0 k O e 以上である請求項 1 に記載の金属磁性粉末。

【請求項 3】

1 次粒径の平均値が 2 0 n m 以下である請求項 1 または 2 に記載の金属磁性粉末。

【請求項 4】

下記の一般式(1) , すなわち

$$[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y} \dots \dots (1)$$

ただし, (1) 式において, T : F e または C o の 1 種または 2 種, M : P t または P d の 1 種または 2 種, Z : A g, C u, B i, S b, P b および S n からなる群から選ばれる少なくとも 1 種, X : 0 . 3 ~ 0 . 7, Y : 0 . 7 ~ 1 . 0 を表す,

で表される物質の粒子からなる金属磁性粉末を製造するにあたり,

前記の T および M, さらに必要に応じて Z の成分を含む金属塩を, 沸点が 2 7 0 ℃ 以上の多価アルコールおよび/またはこれらの誘導体からなる液に溶解し, この溶液を 2 7 0 ℃ 以上の温度に保持して該金属塩を該多価アルコールおよび/またはこれらの誘導体で還元し, この還元によって該物質の粒子を合成すること,

そのさい, この合成された粒子が, 合成された状態において, メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合 (面心正方晶の割合) が 1 0 ~ 1 0 0 % の範囲, 室温での飽和磁化 σ_s が 2 0 emu/g 以上, 透過電子顕微鏡 (T E M) 観察による 1 次粒径の平均値が 3 0 n m 以下であること,

を特徴とする金属磁性粉末の製造法。

【請求項 5】

多価アルコールが, トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールの 1 種または 2 種である請求項 4 に記載の金属磁性粉末の製造法。

【請求項 6】

T, M および Z 成分の塩がこれらの成分のアセチルアセトナートである請求項 4 または 5 に記載の金属磁性粉末を製造する方法。

【請求項 7】

反応温度 2 7 0 ℃ 以上に保持する時間が 1 時間以上である請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載の金属磁性粉末の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属磁性粉末およびその製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度磁気記録媒体、ナノスケール・エレクトロニクス、永久磁石材料、生体分子標識剤、薬剤キャリアなどに用いることのできる金属磁性粉末およびその製造方法に関するものである。本発明の金属磁性粉末は厳密には後述の一般式(1)によって特徴づけられる金属粒子からなるが、 $T = Fe$ 、 $M = Pt$ である場合のFePt系合金が代表例として挙げられるので、本明細書では該金属磁性粒子を代表して単にFePt粒子、若しくはFePtナノ粒子と呼ぶことがある。

【背景技術】

【0002】

高密度磁気記録媒体では、記録密度の上昇のために記録単位のサイズ低下が必要であるが、従来のスパッタ薄膜を用いた媒体では、熱ゆらぎや結晶粒子サイズの微細化やバラツキ等の問題から高記録密度化の限界に近づいている。このようなことから、最近、高密度磁気記録媒体として、熱ゆらぎの問題がなく、高い異方性を有し且つ大きな保磁力を示すFePt系の磁性金属ナノ粒子が注目されている。

【0003】

このような磁性金属ナノ粒子に関して、特許文献1には、鉄ペンタカルボニルの熱分解反応と、白金(II)アセチルアセトナートのポリオールによる還元作用を同時に行わせることにより、単分散状態のFePt合金粒子を生成する方法が記載されている。非特許文献1には、オクタンを油相、CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)を界面活性剤とした、油中水滴型(W/O type)逆ミセルを反応場として、水素化ホウ素を用いて金属イオンを還元する方法が記載されている。

【0004】

これらの方法で得られるFePt粒子の結晶構造は、不規則相であるfcc(面心立方晶)構造であるため、ナノオーダーの粒子では常温において超常磁性を示す。したがって強磁性粒子として使用する場合は、熱処理によってL₁₀規則相(fcc(面心正方晶)構造)に結晶構造転移させる必要がある。

【0005】

この熱処理は、不規則相から規則相への結晶構造転移温度(T_t)以上で処理する必要があるが、一般に450℃以上の高温で行う。この熱処理の際、熱により粒子同士の合体による巨大化が起こるために粒度分布の分布幅が広がり、粒子は单磁区と多磁区構造に混在するようになって高密度磁気記録媒体には適さなくなる。したがって、粒子合成直後の粒径を保存したまま、強磁性を有するFePt粒子を得るために、粒子同士の合体を防止する保護剤で粒子を被覆することや、何らかの方法により T_t を低下させ、熱処理温度がより低温で実施できるようにすることが有効である。

【0006】

非特許文献2には、ポリオール法によるFePt粒子合成の際に、Ag, Cu, Sb, Bi, Pbなどの元素を添加すると、fcc構造からfcc構造への結晶構造転移温度(T_t)を低下できる旨が記載されている。

【0007】

【特許文献1】特許第3258295号公報(特開2000-54012号公報)

【非特許文献1】Journal of Applied Physics, Vol.87, No.9, 1 May 2000, p.5615-5617

【非特許文献2】電子材料2002年1月, p.61-67

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1、非特許文献1および2の方法で得られるFePt粒子は、反応直後のもの

は磁性を持たない fcc (面心立方晶) 構造であり、そのままでは磁気記録媒体用途の磁性粒子として利用することはできない。このため、fc t 結晶構造転移温度 (Tt) 以上に加熱処理することにより、強磁性を発現する fc t (面心正方晶) 構造に転移させる必要がある。

【0009】

しかし、該方法で得られる FePt 粒子の結晶構造転移温度は 450°C 程度である。このため、fc t 構造に転移するには 450°C 以上の温度での熱処理が必要である。したがって、この FePt 粒子からなる集合体 (粉体) をそのまま 450°C 以上の温度に加熱すると、金属粒子同士が合体して巨大化してしまい、fc t 構造が得られたとしても、高密度記録媒体の用途に適したナノ粒子形態とはならないし、粒子同士の合体が一様に進行しないのが普通であるから、粒径分布が発生し、これに伴って磁気特性に大きな分布を生じて、実用上の問題となる。

【0010】

加熱によって粒子同士が合体して巨大化するのを防止するには、各粒子が互いに所定の間隔をあけて位置決めされた状態で (例えば基板上に各粒子が所定位置に固定された状態で)、該熱処理を行うことが必要である。しかし、このような熱処理を実現するには、粒子の規則的な配置を行うための精密技術が必要である。それが技術的に可能であるとしても、反応直後に得られた FePt 粒子が既に fc t 構造を有していれば、このような熱処理が省略もしくは簡略 (例えば熱処理温度の低下) になるので、そのメリットは甚大である。

【0011】

FePt 合金に対する添加元素の効果により、Tt 温度を低下させる報告もあるが、反応後の熱処理が必要であることに変わりはなく、fc t 構造へ転移させるための熱処理温度も少なくとも 300°C 以上を必要とし、基板・基体として使用できる材料に制限を受けるなど、実用上の問題も多い。さらに、fcc 構造の FePt 粒子を基板に位置決めした状態で熱処理して各粒子を fc t 構造に転移させる場合、この熱処理過程で各粒子は 1 軸の結晶磁気異方性をもつが、その軸の方向は、例えば基板に対してみると、ランダムである。その軸を基板に対して或る方向に配向させるには、磁場中の熱処理などが必要となるが、これは、実用上大変困難である。また、基板に粒子をのせた状態で熱処理を実施すると粒子は焼結等により基板に結合するから、その粒子を粉体として他の基板や基体へ再配列することも極めて困難である。もし、各粒子がすでに 1 軸の結晶磁気異方性を有しており、しかも、各粒子が自由に流動できる粉体の状態にあれば、従来の塗布型磁気記録媒体で用いられている磁場中乾燥の技術を適用して、各粒子を樹脂に分散させ且つ基板に対して常温で 1 軸配向させることが容易に行える。

【0012】

したがって、本発明の課題は、反応直後に得られた粒子が、既に fc t 構造を有している金属磁性粉体を得ることにあり、これによって熱処理を省略もしくは簡略化できる流動性のある金属磁性粉体を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者 (ら) は、合成反応終了の時点で fc t 構造を有しているナノ粒子からなる金属磁性粉体を得ることに成功した。

【0014】

すなわち本発明によれば、主成分とそれらの組成が下記の一般式(1)、すなわち

$$[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y} \dots \quad (1)$$

ただし、(1) 式において、T : Fe または Co の 1 種または 2 種、M : Pt または Pd の 1 種または 2 種、Z : Ag, Cu, Bi, Sb, Pb および Sn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、X : 0.3 ~ 0.7、Y : 0.7 ~ 1.0 を表す、
で表され、残部が製造上不可避な不純物からなる金属の磁性粒子からなり、

メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合 (面心正方晶の割合) が 10 ~

100%の範囲、室温での飽和磁化量 σ_s が20 emu/g以上、透過電子顕微鏡(TEM)観察による1次粒径の平均値が30 nm以下である、流動性を有する金属磁性粉末を提供する。本発明に従う金属磁性粉末は、磁気トルク測定による異方性磁界Hkが好ましくは12.4 kOe以上であり、1次粒径の平均値が好ましくは20 nm以下、さらに好ましくは10 nm以下である。

【0015】

さらに本発明によれば、下記の一般式(1)、すなわち

$$[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y} \dots \quad (1)$$

ただし、(1)式において、T:FeまたはCoの1種または2種、M:PtまたはPdの1種または2種、Z:Ag, Cu, Bi, Sb, PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも1種、X:0.3~0.7、Y:0.7~1.0を表す、
で表される物質の粒子からなる金属磁性粉末を製造するにあたり、

前記のTおよびM、さらに必要に応じてZの成分を含む金属塩を、沸点が270°C以上の多価アルコールおよび/またはこれらの誘導体からなる液に溶解し、この溶液を270°C以上の温度に保持して該金属塩を該多価アルコールおよび/またはこれらの誘導体で還元し、この還元によって該物質の粒子を合成すること、

そのさい、この還元によって合成された粒子が、合成されたままの状態において、メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合(面心正方晶の割合)が10~100%の範囲、室温での飽和磁化 σ_s が20 emu/g以上、透過電子顕微鏡(TEM)観察による1次粒径の平均値が30 nm以下である、

を特徴とする金属磁性粉末の製造法を提供する。

【0016】

前記の多価アルコールとしては、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールの1種または2種であることができ、T、MおよびZ成分の塩としては、これらの成分のアセチルアセトナートであることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

特許文献1や非特許文献1および2のように、合成されたFePtナノ粒子を熱処理することによってfcc構造とするのではなく、合成された段階ですでにfcc構造を有するFePtナノ粒子を得ることを課題として、出来るだけ沸点の高い多価アルコール類を還元剤として使用することにより、FePtナノ粒子を合成することを試みた。その結果、沸点が270°C以上の多価アルコール類を使用し、反応温度を270°C以上として、該多価アルコール中のFeイオンおよびPtイオンを還流下で還元すると、fcc構造を含むFePtナノ粒子が直接に合成されることがわかった。

【0018】

使用する多価アルコールとしては、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールが最も好ましい。しかし、これに限らず、沸点が270°C以上の多価アルコールまたはその誘導体であれば、本発明で使用できる。エチレングリコールは沸点が197°Cと低いので好ましくない(例えば後記の比較例2)。該多価アルコール中のFeイオンおよびPtイオンは、代表的には、鉄(III)アセチルアセトナートおよび白金(II)アセチルアセトナートによって供給するのがよい。

【0019】

以下に本発明で特定する事項について説明する。

【0020】

【金属の成分と組成】

本発明の金属磁性粒子は、主成分とそれらの組成が下記の一般式(1)で表されるものである。

$$[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y} \dots \quad (1)$$

ただし、TはFeまたはCoの1種または2種、MはPtまたはPdの1種または2種を表し、ZはAg, Cu, Bi, Sb, PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも

1種である。TとMは代表的にはFeとPtである。面心正方晶を形成する組成としてはX=0.5が理想的であるが、X:0.3~0.7の範囲でも、面心正方晶が10~100%の金属組織を得ることができる。Z成分はポリオール法によるFePt粒子合成の際にfcc構造からfcf構造への結晶構造転移温度(Tt)を低下させることができるのが、場合によっては含有しなくてもよい。すなわち、Yの値は、Zの種類によって最適値は異なるが0.7~1.0の範囲であればよい。Yが0.7未満の場合にはZが多くなりすぎてfcf構造の発現を阻害するため、磁気特性の急激な悪化が起きるので好ましくない。本発明に従う金属磁性粒子の組成分析はEDX測定で行うことができる。なお、金属成分としては、(1)式で表される成分組成の金属粒子からなることが理想的であるが、製造上不可避的に混入する不純物が存在することは許容される。

【0021】

本発明に従う金属磁性粒子の成分組成は、前記のようにFePtが代表的である。このため、以下にFePt粒子を用いて説明するが、本明細書において、FePt粒子と言えば、実際には式(1)による金属磁性粒子を意味するものとする。

【0022】

〔面心正方晶の割合〕

本発明に従うFePt粒子粉末は、メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合(面心正方晶の割合)が10~100%の範囲にある。一般に、金属組織中における或る金属相の割合(その結晶構造の割合)は、X線回折のピーク強度の比較によって行われる場合が多い。しかし、本発明が対象とするFePt合金などでは、fcc構造(面立方晶)とfcf構造(面心正方晶)のX線回折パターンが殆ど同じであり、またfcf構造のみから得られる(001)と(110)の反射は強度が非常に弱いので、これらのピークだけで定量化を行うことは困難である。

【0023】

しかし、メスバウワー分光法で計測されるFePt合金についての強磁性構造の体積割合を解析することによって、そのfcf構造の体積割合を算出することができる。そこで本発明においては、FePt粒子のfcf構造の体積割合については、Fe原子のメスバウワー分光測定による強磁性構造の体積割合の解析によって、すなわち、Fe原子のメスバウワー分光測定による磁気秩序下にあるFe原子の個数割合を求めることによって、これをfcf構造の体積割合とする。

【0024】

fcf構造すなわち面心正方晶の体積割合(容積%)が10vol.%未満では磁気異方性が小さくなり、磁気記録材料として必要な保持力、および熱安定性が得られなくなる。磁気異方性が大き過ぎる場合には保磁力が大きくなりすぎるため、磁気記録媒体用途に用いることが困難になることがあるが、強力な永久磁石用途にはむしろ好適である。したがって、本発明の金属磁性粒子の面心正方晶(fcf)の割合は、体積割合で10~100%とする。

【0025】

〔粒径〕

本発明に従うFePt粒子粉末は、透過電子顕微鏡(TEM)観察による1次粒子の平均値が30nm以下、好ましくは20nm以下、さらに好ましくは10nm以下である。1次粒子はそれ以上には分けられない最小単位の粒子を言う。本発明に従って合成されたfcf構造をもつFePt粒子粉末は、その合成された段階では、1次粒子の粒子間に静磁場作用が働くことから、多数の1次粒子が群をなして存在することが多い。すなわち、多数の1次粒子が集まって一つの群をなし、この群の多数が分散した状態に成りやすい。多数の1次粒子からなる一つの群を2次粒子と言う。この2次粒子の粒径は合成反応の条件によって様々であるが、後記の実施例のものでは約100μm程度である。いずれにしても、このような2次粒子が形成されていても、全体としてこの流動性を有する粉体を構成している。

【0026】

〔磁気特性〕

本発明に従うFePt粒子粉末は、合成されたままの状態で（熱処理を施さない状態で）fcc構造を有することから、磁気トルク測定による異方性磁界Hkが10kOe以上を示す。異方性磁界Hkは、Msを飽和磁化量(emu/g)とすると、次の(2)式に示すとおり、異方性定数Kuと直接関係する磁気特性である。

$$Hk = 2Ku/Ms \quad \cdots (2)$$

この異方性定数Kuから、(3)式によって熱安定因子を求めることができる。

$$<\text{熱安定因子}> = KuV/\kappa T \quad \cdots (3)$$

ここで、Vは粒子の体積、 κ はボルツマン定数、Tは温度である。熱安定因子は磁気記録媒体の熱安定性の指標であり、この値が60以下では実際の使用には適さないと言われている（細江譲ほか、日本応用磁気学会誌 vol.22, No.12, 1998 参照）。

【0027】

この熱安定因子が小さいと、記録が自然に消えてしまうという現象が起きる。高記録密度を達成するためには、磁性粒子が記録波長に対し十分に小さいことが重要であることから、(3)式の粒子体積Vが十分に小さいことが必要となり、よって、熱安定因子を大きくするためには、異方性定数Kuが大きいことが必要である。このことから、(2)式より、Kuが大きいためには、異方性磁界Hkと飽和磁化Msが大きいことが重要であり、実際の磁気記録用磁性粉としては、室温で、異方性磁界Hkは10kOe以上、飽和磁化量 σ_s は20emu/g以上であるのが望ましい。すなわち、Hkが10kOe未満、 σ_s が20emu/g未満ではその磁性粒子の熱安定性は著しく不安定になり、磁気記録用途としては不適となる。本発明に従うFePt粒子粉末は室温での異方性磁界Hkが10.0kOe以上、飽和磁化量 σ_s が20emu/g以上を示すものであるから、磁性粒子として熱安定性に優れ、磁気記録媒体用磁性粉体として好適である。

【0028】

なお保磁力については、合成されたままの状態のFePt粒子粉末は互いに静磁場相互作用によって連接している場合があり、この粒子の連接が生じると、全体として帯状の形状となって形状磁気異方性を示すようになる。したがって、保磁力の測定は、FePt粒子の結晶磁気異方性のほかに、この形状磁気異方性による保磁力を測定することにもなりかねない。各粒子が接することなく互いに離れた位置に固定された状態での保磁力が測定できれば、それが、本発明のfcc構造をもつFePt粒子の真の保磁力の値となる。

【0029】

〔結晶構造転移開始温度〕

本発明に従うFePt粒子粉末はfcc構造が10～100vol.%であり、fcc構造はその残部である。この残りのfcc構造をfcct構造に転移するための転移開始温度は、特許文献1や非特許文献1のように全てfcc構造のFePt粒子をfcct構造に転移するための転移開始温度(450°C以上)より低くなる。後記の実施例1のものではfcct構造が殆どを占めるので、転移開始温度は観測できなかった。この転移開始温度は、示差走査熱量計の測定による発熱ピークから決定することができる。

【0030】

〔製造法〕

従来のFePt粒子の製造法（例えば特許文献1や非特許文献1の正方）では、得られるFePt粒子の結晶構造は不規則相であるfcc（面心立方晶）構造である。したがって、これを、強磁性を発現するL10規則相(fcc構造)に相変態させるためには、結晶構造転移開始温度(Tt)以上での熱処理(450°C以上)を必要とする。これらの従来の製法では鉄ペンタカルボニルの熱分解や、水素化ホウ素の強力な還元力による金属イオンの還元反応を利用しており、反応速度の速い製法であると言える。

【0031】

他方、本発明者らは先に、FeとPtの双方をアセチルアセトナート錯体からポリオール還元するという反応速度を抑えた手法によれば、FePt粒子の結晶構造転移開始温度(Tt)を310°C程度まで低下できることを知見した。このとき用いたポリオールはエ

チレングリコール（沸点：197.6°C）であり、反応温度は200°Cであった。この例を後記の比較例2に示した。

【0032】

FeとPtでは、Ptのほうが還元されやすいため、反応速度の速い製造方法では、粒子内に組成偏析を生じることが予想されるが、この場合に熱処理によりL1₀規則相に転移させるためには、粒子内におけるFeとPtの相互拡散が必要であり、このためにT_tが450°C以上の高温となる。一方、反応速度を低下させた場合には粒子内の組成偏析を生じにくく、そのためT_tを低下させることができる。比較例2において、T_t=280°Cを示したのは、この理由によるものと考えられる。しかし、比較例2のものは磁気トルク測定による異方性磁界H_kが3.7kOeと低いことから、合成されたままの状態では磁気異方性を示すfcc構造の存在量は非常に少ないと見ることができる。これでは、本発明の既述の課題は達成できない。

【0033】

ところが、エチレングリコールよりも更に沸点の高いポリオール、例えばトリエチレングリコールやテトラエチレングリコールなどを使用し、反応温度を更に高くすると、合成された状態でfcc構造の多いFePt粒子粉末を得ることができることが判明した。また、このFePt粒子の合成反応における溶液（溶媒）の最高到達温度と前記の異方性磁界H_kの関係において、溶媒の最高温度が270°Cよりも低いと $H_k \geq 10.0\text{ kOe}$ の条件を満たさなくなることがわかった。

【0034】

すなわち、FeとPtの双方をアセチルアセトナート錯体からポリオール還元するという反応速度を抑えた手法において、該ポリオールとして沸点が270°C以上の多価アルコールおよび／またはこれらの誘導体からなる液を使用し、該錯体からポリオール還元によってFePt粒子を270°C以上の温度で合成するならば、合成されたFePt粒子は、合成されたままの状態において、メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合（面心正方晶の割合）が10～100%の範囲、室温での飽和磁化σ_sが30emu/g以上、透過電子顕微鏡（TEM）観察による1次粒径の平均値が30nm以下である、流動性を有するFePt粒子粉末が得られることがわかった。トリエチレングリコールやテトラエチレングリコールは沸点が270°C以上である。したがって、これらを含む液体を溶媒として用いて溶媒の最高温度を270°C以上とすることにより、本発明に従うFePt粒子粉末を有利に製造することができる。

【0035】

この合成反応において、反応溶液に分散剤を含有させておくこともできる。分散剤は粒子表面に吸着して粒子同士の凝集を抑制するのに有効である。また、分散剤の種類と添加量を適切にすることによって、合成されるFePt粒子の粒径を制御することも可能である。使用できる分散剤としては、金属粒子表面に吸着しやすいN原子を有するアミン基、アミド基、およびアゾ基を有する界面活性剤か、またチオール基、およびカルボキシル基のいずれかを構造中に含有する有機分子が好適である。

【0036】

この合成反応においては、前記のように、その反応速度を制御することが重要である。そのための方法として溶媒中の金属濃度を制御することも重要である。すなわち金属原料の濃度を抑えることにより、生成する金属の過飽和度を低下させ、核発生および粒子成長の速度を低下させることができる。ポリオールと金属塩中に含まれる全ての金属イオンのモル比、すなわち、ポリオール／全金属イオンのモル比が100以上であれば、本発明に従うFePt粒子を有利に製造することができる。

【0037】

当該合成反応で得られるFePt粒子の異方性磁界H_kは、反応時間によっても変化する。一般に、反応時間の増加に伴ってH_kが増加する。このため、充分大きなH_kを得るためにには反応時間は1時間以上、好ましくは2時間以上、さらに好ましくは3.5時間以上とするのがよい。

【0038】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに説明する。

【実施例】**【0039】****〔実施例1〕**

テトラエチレンゲリコール（沸点：327℃）100mLに、鉄(III)アセチルアセトナートと白金(II)アセチルアセトナートをそれぞれ1.30mol/L添加して溶解した。この溶液を還流器のついた容器に移してオイルバスに載せ、容器内に不活性ガスとして窒素ガスを400mL/minの流量で吹込みながら、該溶液を160rpmの回転速度で攪拌しつつ加熱し、320℃の温度で3時間半の還流を行って、反応を終了した。反応終了後の液に3倍量のメタノールを添加したあと、遠心分離器にかけたあと、上澄み液を取り除いた。上澄み液を除いたあとの残留分（粒子粉末）にメタノール100mLを添加して超音波洗浄槽に装填し、この超音波洗浄槽で該粒子粉末を分散させ、得られた分散液を遠心分離器にかけたあと上澄み液を取り除いた。得られた残留分（粒子粉末）を同じくメタノールを加えて超音波洗浄槽および遠心分離器で処理する洗浄操作を、さらに2回繰り返した。最後に上澄み液を分別して得られたFePtナノ粒子粉末含有物を、以下の試験に供した。

【0040】

図1は、得られたFePtナノ粒子粉末の透過電子顕微鏡(TEM)像であり、この像から測定される1次粒子の平均粒径は図1の(A)に見られるように約5nmである。また図1の(B)に見られるように、この平均粒径5nmの1次粒子は所々で集合して大きな群をなし、その一つの群が1個の2次粒子（写真に写っている箇所での2次粒子の平均粒径は約100nm）を形成しているが、この2次粒子からなる粉体は、全体としては流动性を有している。

【0041】

該FePtナノ粒子粉末をエネルギー分散X線分光器(TMR-EDX)を用いて組成分析を行ったところ、原子比でFe:Pt=59:41であった。また、このFePtナノ粒子粉末をメスバウアーフィルタ測定に供したところ、図2の結果が得られた。図2に見られるように、室温でL₁₀規則相の強磁性秩序に対応するスペクトルが観測され、フィッティングにより求めたL₁₀規則相の割合（強磁性構造の体積割合すなわち面心正方晶の割合）は52vol.%であった。

【0042】

該FePtナノ粒子粉末をX線回折(XRD)に供し、図3のバターン(a)を得た。図3(a)に見られるように、超格子反射(001)と(110)に対応する回折ピークが存在しており、面心正方晶の存在が明らかである。

【0043】

該FePtナノ粒子粉末を磁気トルク測定に供したところ、その異方性磁界H_kは31kOeであった。さらに、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)によって、該FePtナノ粒子粉末の転移開始温度の計測を試みたが、明確な転移温度は観測されなかった。これは既にfcc化が充分に進行しているからであると推定される。

【0044】

該FePtナノ粒子粉末の飽和磁化量σ_sは、SQUID磁気測定装置により測定した磁場5Tにおいて、52emu/gであった。

【0045】**〔比較例1〕**

260℃の温度で3時間半の還流を行った以外は、実施例1を繰り返した。得られたFePtナノ粒子粉末について、実施例1と同様に、TEM観察、TMRによる組成分析、メスバウアーフィルタ測定、X線回折、磁気トルク測定および示差熱分析計(DSC)による計測を行った。

【0046】

その結果、TEM観察による1次粒子の平均粒径は5.4 nm、TMRによる組成分析では原子比でFe:Pt = 58:42のFePtナノ粒子からなることがわかった。しかし、メスバウアーフィルタ測定では、その結果を図4に示したが、室温でL1₀規則相の磁気秩序に対応するスペクトルは観測されなかった。このことから、このFePtナノ粒子粉末はL1₀規則相の割合は0 vol.%であることが推定された。事実、X線回折では図3のパターン(b)に見られるように、超格子反射(001)と(110)に対応する回折ピークは存在せず、またDSCによっても明確な転移温度が観測され、その転移開始温度は280°Cであった。なお、磁気トルク測定による異方性磁界Hkは3.7 kOeであり、飽和磁化量σsは16 emu/gであった。

【0047】

〔比較例2〕

テトラエチレンジリコールに代えてエチレンジリコール(沸点：197.6°C)を使用し、200°Cの温度で3時間半の還流を行った以外は、実施例1を繰り返した。得られたFePtナノ粒子粉末について、実施例1と同様に、TEM観察、TMRによる組成分析、メスバウアーフィルタ測定、X線回折、磁気トルク測定および示差熱分析計(DSC)による計測を行った。

【0048】

その結果、TEM観察による1次粒子の平均粒径は4 nm、TMRによる組成分析では原子比でFe:Pt = 56:44のFePtナノ粒子からなることがわかったが、メスバウアーフィルタ測定では室温でL1₀規則相の磁気秩序に対応するスペクトルは観測されなかった。このことから、このFePtナノ粒子粉末はL1₀規則相の割合は0 vol.%であることが推定された。事実、X線回折では、超格子反射(001)と(110)に対応する回折ピークは存在しなかった。またDSCによって転移温度が観測され、その転移開始温度は310°Cであった。磁気トルク測定による異方性磁界Hkは1.7 kOeであり、飽和磁化量σsは5.1 emu/gであった。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】本発明に従う金属磁性粉末の1次粒子と2次粒子の例を示す透過電子顕微鏡(TEM)写真である。

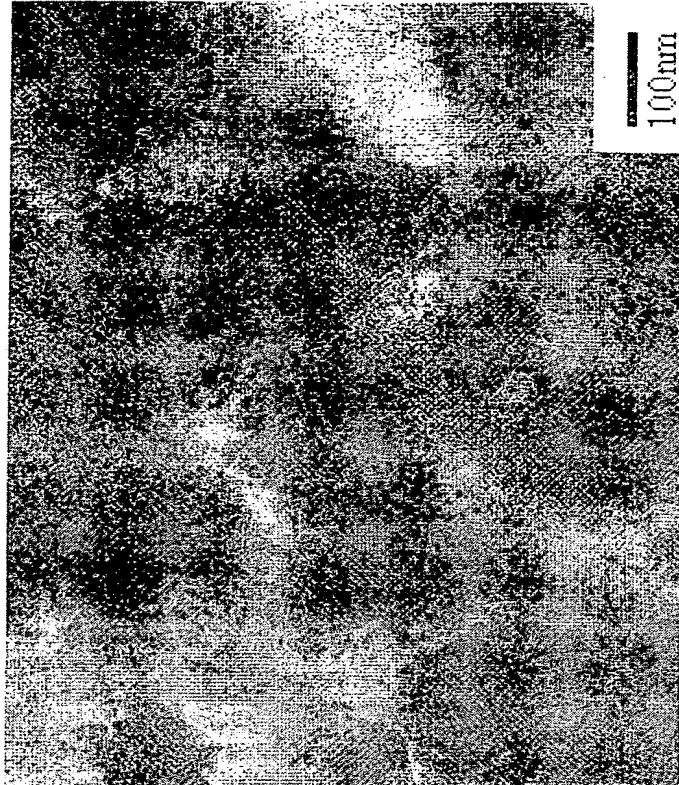
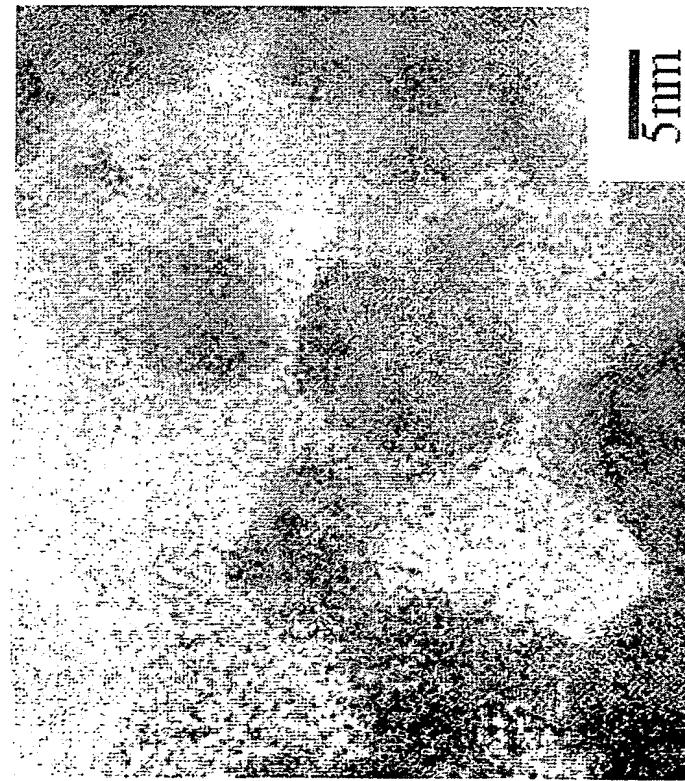
【図2】本発明に従う金属磁性粉末について、メスバウアーフィルタ測定結果の例を示す図である。

【図3】本発明に従う金属磁性粉末についてのX線回折チャートを比較例のそれと対比して示した図である。

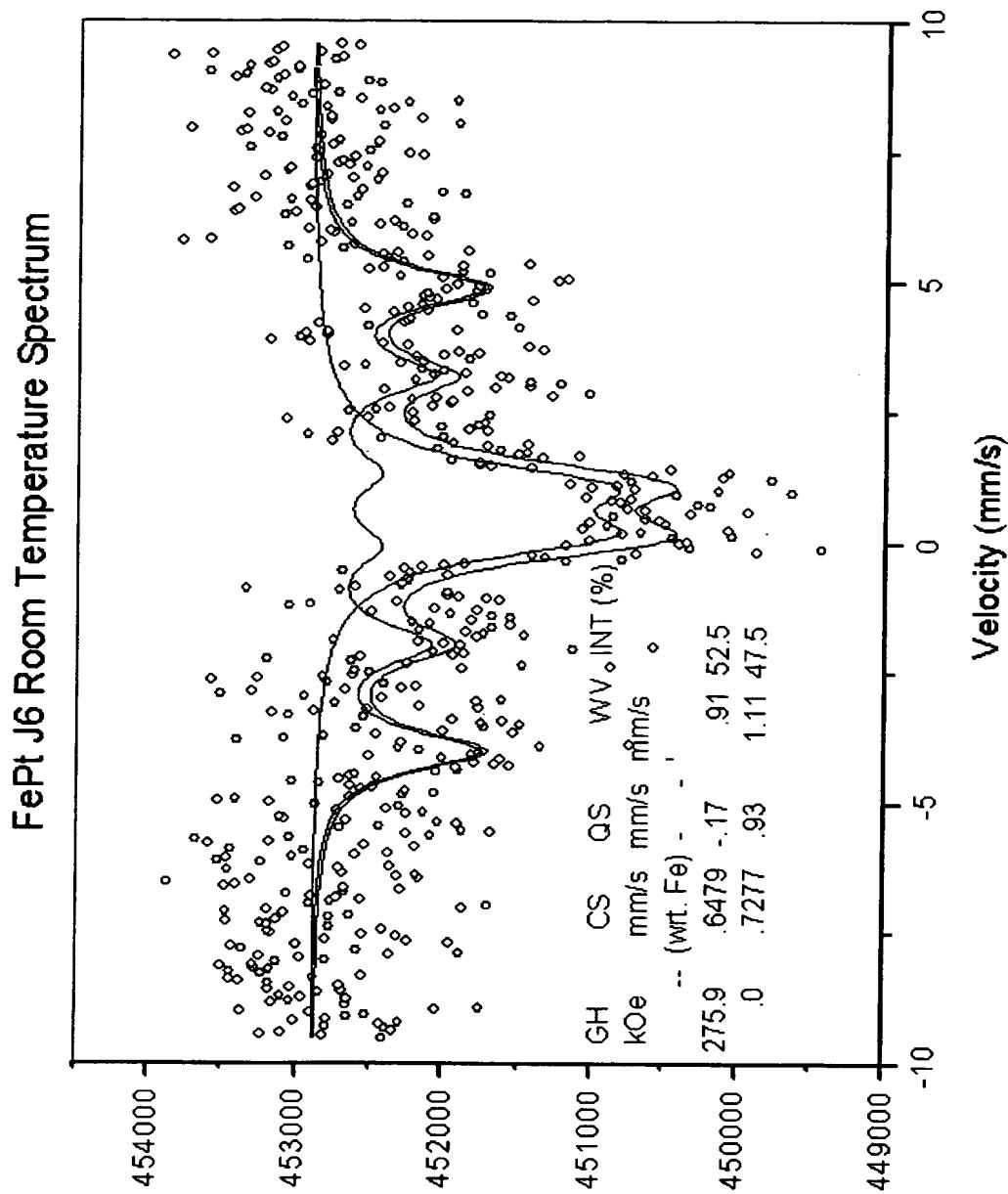
【図4】比較例の金属粉末について、メスバウアーフィルタ測定結果の例を示す図である。

【書類名】 図面
【図1】

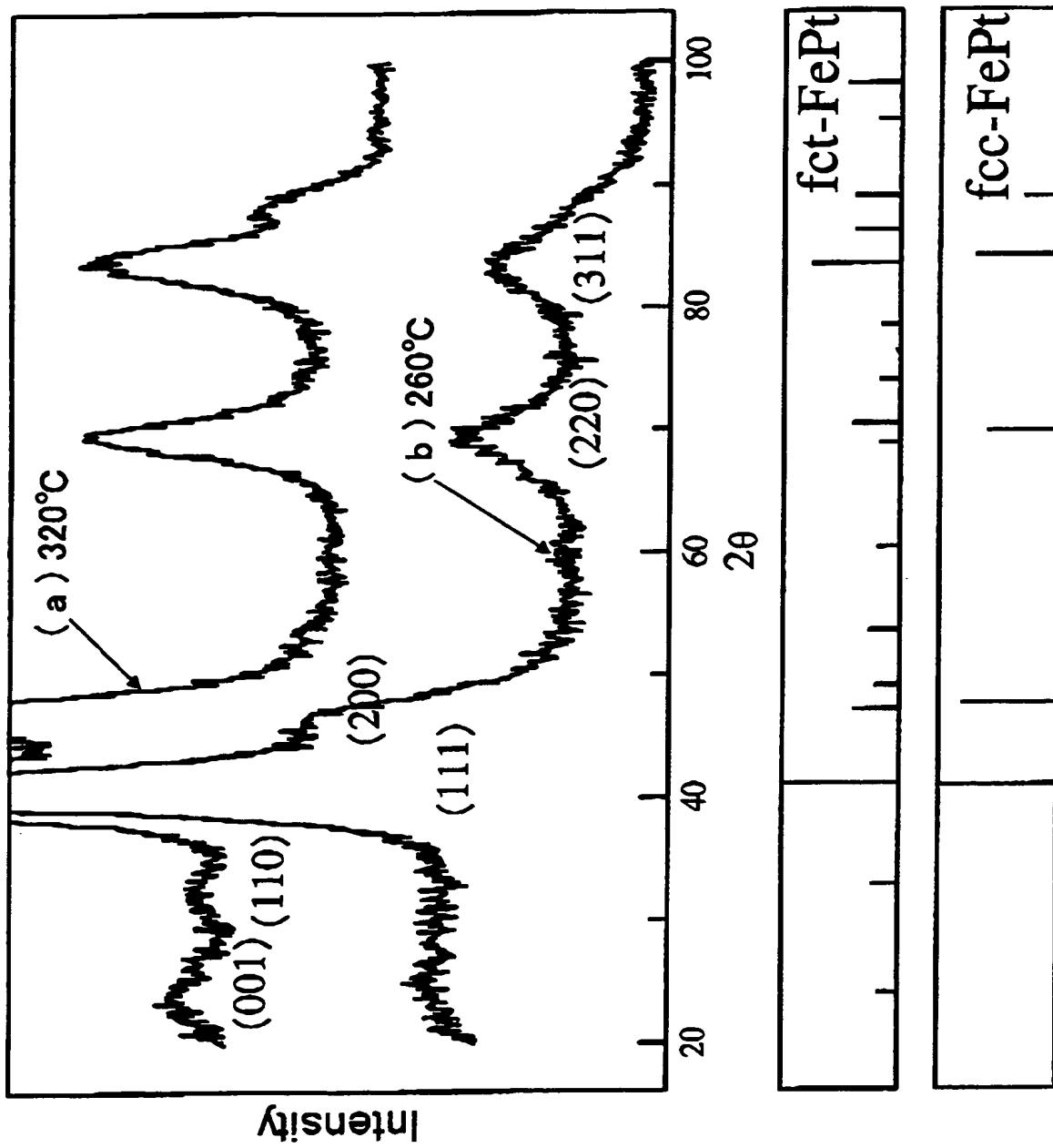
(A) 1次粒子
(B) 2次粒子



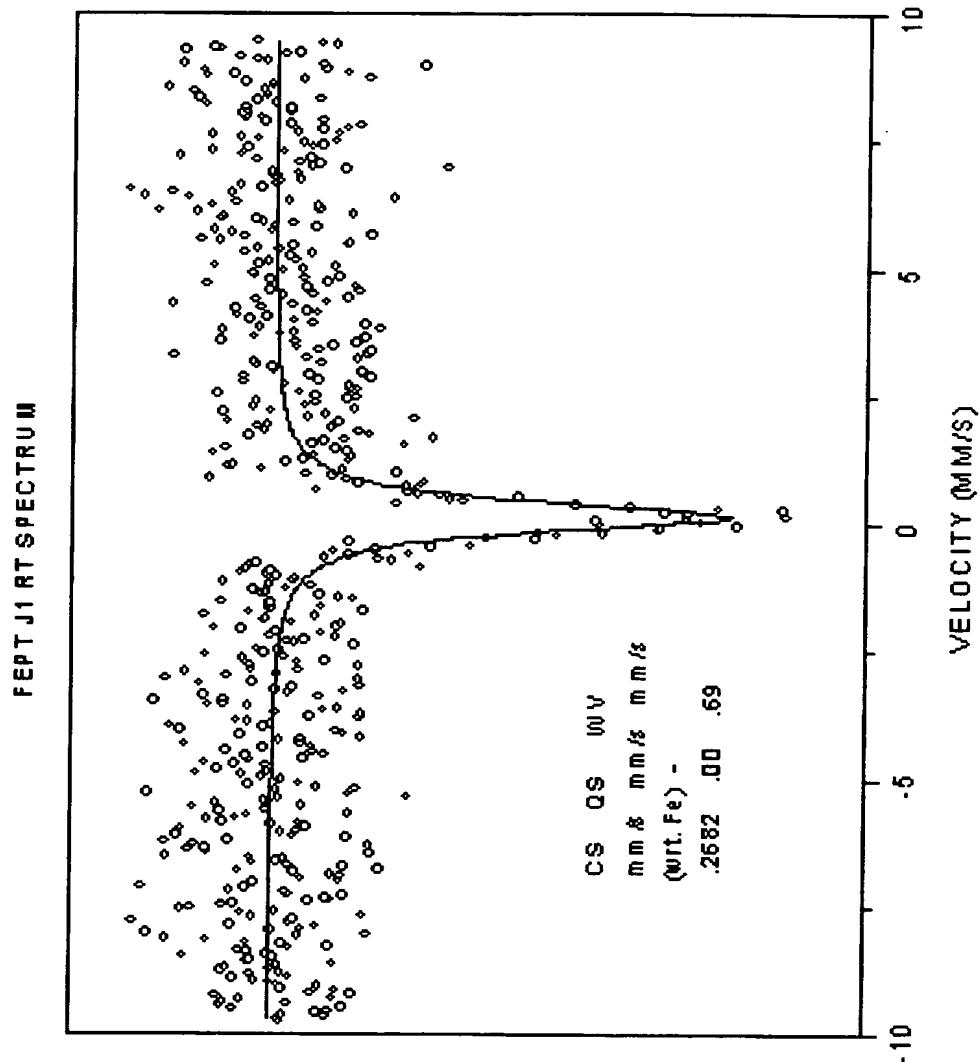
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ポリオール合成法で合成されるFePtナノ粒子が、合成された状態でfcc構造（面心正方晶）を有するように改善し、結晶磁気異方性を示す粒子からなる流動性をもつ金属磁性粉末を得る。

【解決手段】 主成分とそれらの組成が下記の一般式(1)、すなわち

$[T_x M_{1-x}]_Y Z_{1-Y}$ (1)

ただし(1)式において、T:FeまたはCoの1種または2種、M:PtまたはPdの1種または2種、Z:Ag, Cu, Bi, Sb, PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも1種、X:0.3~0.7、Y:0.7~1.0を表す、

で表され、残部が製造上不可避な不純物からなる金属の磁性粒子からなり、メスバウワー分光法で計測される強磁性構造の体積割合（面心正方晶の割合）が10~100%の範囲、室温での飽和磁化量 σ_s が20 emu/g以上、透過電子顕微鏡(TEM)観察による1次粒径の平均値が30 nm以下である、流動性を有する金属磁性粉末である。

【選択図】なし

特願2003-317307

出願人履歴情報

識別番号 [000224798]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
氏 名 同和鉱業株式会社